

BEST AVAILABLE COPY

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-129155

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C09B 67/50  
G03G 5/06

(21)Application number : 10-306547

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 28.10.1998

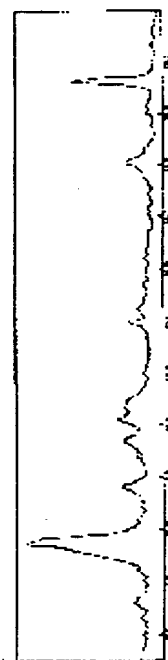
(72)Inventor : MIYAUCHI MASATO  
FUJII YOSHIO  
TERAMOTO TAKAHIRO

## (54) CRYSTAL TYPE OXOTITANYL PHTHALOCYANINE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a crystal type oxotitanyl phthalocyanine having high photosensitivity characteristics sufficient for higher performances of an optical printer, a digital copier, etc., using a semiconductor laser or a light-emitting diode(LED) array as a light source and providing an electrophotographic photoreceptor having high durability and to provide the electrophotographic photoreceptor using the crystal type oxotitanyl phthalocyanine.

**SOLUTION:** This phthalocyanine is a crystal type oxotitanyl phthalocyanine having main peaks at  $7.3^\circ$ ,  $9.4^\circ$ ,  $9.6^\circ$ ,  $11.6^\circ$ ,  $13.3^\circ$ ,  $17.9^\circ$ ,  $24.1^\circ$  and  $27.2^\circ$  expressed in terms of Bragg angles ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) in an X-ray diffraction spectrum. The overlapped peak flux of  $9.4^\circ$  and  $9.6^\circ$  manifests the maximum peak and the peak at  $27.2^\circ$  has the second maximum peak. The electrophotographic photoreceptor is obtained by using the crystal oxotitanyl phthalocyanine.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-129155

(P2000-129155A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 B 67/50

C 0 9 B 67/50

Z

2 H 0 6 8

G 0 3 G 5/06

3 7 1

G 0 3 G 5/06

3 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平10-306547

(22) 出願日

平成10年10月28日(1998.10.28)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 宮宇地 真人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 藤井 佳織

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100103296

弁理士 小池 隆彌

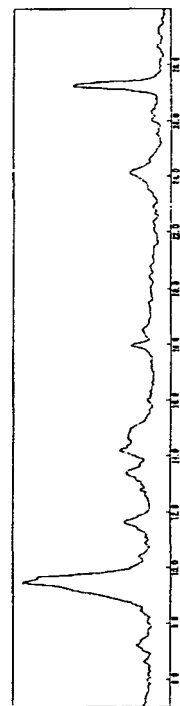
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶型オキシチタニルフタロシアニン及び電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 半導体レーザーあるいはLEDアレイを光源とした光プリンターやデジタル複写機等の高性能化に十分な高光感度特性を有し、かつ、高耐久性を有する電子写真感光体となる結晶型オキシチタニルフタロシアニンは得られていなかった。従って、本発明では上記課題を解決する結晶型オキシチタニルフタロシアニンを提供し、それを用いた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) でブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で  $7.3^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$  に主ピークを有する結晶型オキシチタニルフタロシアニンであって、 $9.4^\circ$  と  $9.6^\circ$  の重なったピーク束が最大ピークを示し、かつ、 $27.2^\circ$  のピークが第2の最大ピークであることを特徴とする結晶型オキシチタニルフタロシアニンとそれを用いた電子写真感光体を提供する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で  $7.3^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$  に主ピークを有する結晶型オキシチタニルフタロシアンニンであって、前記  $9.4^\circ$  と  $9.6^\circ$  の重なったピーク束が最大ピークであり、かつ、 $27.2^\circ$  のピークが第2の最大ピークであることを特徴とする結晶型オキシチタニルフタロシアンニン。

【請求項2】 前記  $27.2^\circ$  のピーク強度が前記  $9.4^\circ$  と  $9.6^\circ$  の重なったピーク束のピーク強度の80%以下であることを特徴とする請求項1に記載の結晶型オキシチタニルフタロシアンニン。

【請求項3】 前記X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で  $14.1^\circ$  から  $14.9^\circ$  において、台形状のピーク束を示すことを特徴とする請求項1又は2に記載の結晶型オキシチタニルフタロシアンニン。

【請求項4】 前記X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で  $9.0^\circ$  において、前記  $9.4^\circ$  と  $9.6^\circ$  の重なったピーク束の半分程度の強度のショルダーピークを有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の結晶型オキシチタニルフタロシアンニン。

【請求項5】 電荷発生材料として請求項1乃至4のいずれかに記載の結晶型オキシチタニルフタロシアンニンを用いることを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の結晶型オキシチタニルフタロシアンニン及び結晶型オキシチタニルフタロシアンニンを含む組成物を電荷発生層に用いた電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 C. F. カールソンの発明による電子写真技術は、即時性、高品質かつ保存性の高い画像が得られることなどから、近年では、複写機の分野にとどまらず、各種プリンターやファクシミリの分野でも広く使われ、その技術分野は大きな広がりを見せている。

【0003】 この電子写真プロセスは、基本的に、感光体の均一な帯電、像露光による潜像形成、潜像のトナーによる現像、トナー像の紙への転写（中間に転写体を経由する場合もある）、および、定着による画像形成プロセスから構成される。

【0004】 電子写真技術の中核となる感光体として、現在実用化されている電子写真感光体は、無機系材料を用いた無機感光体と有機系材料を用いた有機感光体とに分類される。従来、電子写真感光体としては、感度、耐久性の面から無機感光体が用いられてきた。

2

【0005】 無機感光体の代表的なものとしてはアモルファスセレン ( $a-Se$ ) 若しくはアモルファスセレン砒素 ( $a-AsSe$ ) からなるセレン系のもの、色素増感した酸化亜鉛 ( $ZnO$ ) 若しくは硫化カドミウム ( $CdS$ ) を結着樹脂中に分散したもの、及びアモルファスシリコン ( $a-Si$ ) を使用したものなどがある。しかし、無機感光体において、セレン系感光体及び  $CdS$  を使用した感光体は、耐熱性及び保存安定性に問題があり、さらに毒性を有するためにその廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。 $ZnO$  樹脂分散系感光体は、低感度であり、かつ耐久性が低いという点から、現在は殆ど使用されていない。また、無公害性の無機感光体として注目される  $a-Si$  感光体は、高感度及び高耐久性などの長所を有するものの、プラズマCVD法を用いるとう製造プロセスに起因する画像欠陥などの欠点及び生産性の低さから起因されるコストアップという問題がある。

【0006】 一方、有機系材料は、有機材料自体が多量存在するため適宜選択することにより保存安定性及び毒性のないものを製造することができ、かつ塗工による薄膜形成が容易であり低コストで製造できるので、様々な検討がなされている。近年では、急激に感度や耐久性の向上が図られており、特にビスアゾ系化合物において、実用化がなされており、現在では電子写真感光体として有機感光体が特別な場合を除き有機系材料が使用されてくるようになってきている。

【0007】 近年、従来の白色光に代わりレーザー光を光源として、高速化、高画質化、ノンインパクト化をメリットとしたレーザービームプリンターが広く普及し、そのためその要求に耐え得る感光体の開発が望まれている。特に、レーザー光の中でも、小型で高信頼性の半導体レーザーが光源として使用されており、この光源の波長が  $800\text{nm}$  前後であることから、 $800\text{nm}$  前後の長波長光に対し高感度な感光体が強く望まれている。

【0008】 しかしながら、従来実用化されてきた公知のビスアゾ系化合物などでは、短波長若しくは中波長域では良好な感度を有するが、長波長域では比較的感度が低い場合半導体レーザーを光源とした場合には実用化することは困難であった。他に、長波長域で比較的感度の良好な有機系材料としてスクアリック酸メチン系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素などが知られているが、どれも実用的安定性（繰り返し特性）に欠け、実用化することが困難であった。

【0009】 一方、フタロシアンニン系化合物も長波長域に良好な感度を有することが知られており、上述の有機系材料よりも比較的安定性が良好なため、近年幅広く検討されている。フタロシアンニン類は、中心金属の有無や種類によって感度ピークや物性が異なるだけでなく、その結晶型の違いによっても物性が大きく変化することが知られている。（澤田 学：染料と薬品 第24巻、第

(3)

6号、p122 (1979) 参照) そのため、感光体の研究は結晶型の検討まで含めて開発が行われている。例えば、電子写真用感光体として、無金属フタロシアニンを用いた感光体 (例えば、特開昭60-86551号公報)、アルミニウムを含有するフタロシアニンを用いた感光体 (例えば、特開昭63-133462号公報)、そのほか中心金属としてチタニウム (例えば、特開昭59-49544)、インジウム、ガリウムなど、多くの中心金属が知られており、ほとんどが特定の結晶型を選択している。

【0010】近年、高感度の特性を有するフタロシアニン類として精力的に研究されているオキソチタニルフタロシアニンだけでも、電子写真学会誌 第32巻、第3号、p289に記載のとおりX線回折スペクトルの回折角の違いから数多くの結晶型に分類されている。具体的に、特徴的な結晶を示すと、特開昭61-217050号公報、特開昭61-239248号公報には $\alpha$ 型、特開昭62-67094号公報にはA型、特開昭63-366号公報及び特開昭63-198067号公報にはC型、特開昭63-20365号公報、特開平2-8256号公報、特開平1-17066号公報、特開平7-271073号公報にはY型、特開平3-54265号公報にはM型、特開平3-54264号公報にはM- $\alpha$ 型、特開平3-128973号公報にはI型結晶が記載されている。さらに、特開昭62-67094号公報にはI, II型結晶が記載されている。

【0011】ところで、オキソチタニルフタロシアニンの結晶において構造解析から格子定数が判っているものは、C型、Phase I型、およびPhase II型である。Phase II型は三斜晶系、Phase I型、C型は単斜晶系に属する。これらの公知の結晶格子定数から上記の特許明細書に記載された結晶形を解析してみると、A型およびI型はPhase I型に属し、 $\alpha$ 型およびB型はPhase II型に属し、M型はC型に属する。同様のことをJ. of Imaging Science and Technology Vol. 37, No6, 1993, p605-p609に説明されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、好適な電荷発生材料としてフタロシアニン系化合物、特に、オキソチタニルフタロシアニンにおいても、光感度特性、繰り返し使用特性、溶剤安定性の点において未だ十分なものはない。

【0013】従って、本発明の目的は、光感度特性、繰り返し使用特性、溶剤安定性に優れた新規な結晶型オキソチタニルフタロシアニン及びそれを用いた電子写真感光体を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の結晶型オキソチタニルフタロシアニンは、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で7.3°、9.4

°、9.6°、11.6°、13.3°、17.9°、24.1°、27.2°に主ピークを有する結晶型オキソチタニルフタロシアニンであって、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で9.4°と9.6°の重なったピーク束が最大ピークであり、かつ、27.2°のピークが第2の最大ピークであることを特徴とする。

【0015】本発明の結晶型オキソチタニルフタロシアニンは、前記27.2°のピーク強度が前記9.4°と9.6°の重なったピーク束のピーク強度の80%以下であることを特徴とする。

【0016】また、前記X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で14.1°から14.9°において、台形状のピーク束を示すことを特徴とする。

【0017】また、本発明に係る電子写真感光体は、前記X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) で9.0°において、前記9.4°と9.6°の重なったピーク束の半分程度の強度のショルダーピークを有することを特徴とする。

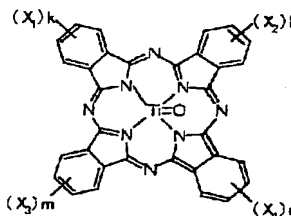
【0018】また、本発明の電子写真感光体は、電荷発生材料として請求項1乃至4のいずれかに記載の結晶型オキソチタニルフタロシアニンを用いることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のオキソチタニルフタロシアニンの基本構造は、下記一般式 [1]

【0020】

【化1】



【0021】(式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、あるいはアルコキシ基を表わし、k, l, m, nは0から4の整数を表わす。)で示される。

【0022】オキソチタニルフタロシアニンの合成方法は、モーザー及びトーマスの「フタロシアニン化合物」(MOSER and Thomas, "Phthalocyanine Compounds")に記載されている公知の方法等、いずれによってもよい。例えば、o-フタロニトリルと四塩化チタンを加熱融解または $\alpha$ -クロロナフタレンなどの有機溶媒の存在下で加熱する方法等によりジクロロチタニウムフタロシアニンは収率良く得られる。さらにこのジクロロチタニウムフタロシアニンを塩基もしくは水で加水分解することによってオキソチタニルフタロシアニンが得られる。また、1,3-ジイミノイソインドリンとテトラブトキシチタンをN-メチルピロリドンなどの有機溶媒で加熱す

(4)

5

る方法等でも合成できる。この得られたオキソチタニルフタロシアニンには、ベンゼン環の水素原子が塩素、フッ素、ニトロ基、シアノ基またはスルホン基等の置換基で置換されたフタロシアニン誘導体が含有されていても良い。

【0023】このようなオキソチタニルフタロシアニン組成物を水の存在下にジクロロエタン等の水に非混和性の有機溶媒で処理することにより、本発明の結晶型を得る。

【0024】オキソチタニルフタロシアニンを水の存在下で水に非混和性の有機溶媒で処理する方法としては、オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させ有機溶媒で処理する方法、或いは膨潤処理を行わずに、水を有機溶媒中に添加し、その中にオキソチタニルフタロシアニン粉末を投入する方法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させる方法としては、例えば、オキソチタニルフタロシアニンを硫酸に溶解させ水中で析出させてウエットペースト状にする方法や、また、ホモキサー、ペイントミキサー、ボールミル、又はサンドミル等の攪拌・分散装置を用いて、オキソチタニルフタロシアニンを水で膨潤させ、ウエットペースト状にする方法等が挙げられるが、これらの方法に限られるものではない。

【0026】また、加水分解で得られたオキソチタニルフタロシアニン組成物を溶液中若しくはバインダー樹脂を溶解させた溶液中で十分な時間の攪拌、もしくは、機械的な歪力をもってミリングすることにより、本発明の結晶型を得る。

【0027】この処理に用いられる装置としては、一般的な攪拌装置の他に、ホモキサー、ペイントミキサー、ディスパーサー、アジター、或いはボールミル、サンドミル、アトライター、超音波分散装置等を用いることもできる。処理後、ろ過し、メタノール、エタノール、水等を用いて洗浄し単離してもよいし、処理後バインダー樹脂を加えてそのまま塗液として利用してもよい。また、処理の際に予めバインダー樹脂を加えてそのまま塗液として利用できる。

【0028】尚、本発明のフタロシアニン組成物は、上記の製造方法により製造されたもののみに限定されるものではなく、いかなる製造方法により製造されても、本発明の特定ピークを示す限り包含するものである。

【0029】このようにして得られたオキソチタニルフタロシアニンは、電子写真感光体の電荷発生材料として優れた特性を発揮する。本発明では、オキソチタニルフタロシアニンのほかに他の電荷発生材料を併用しても良い。その様な電荷発生材料としては、本発明のオキソチタニルフタロシアニンとは結晶型において異なる $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、アモルファスのオキソチタニルフタロシアニン、または、他のフタロシアニン類、さらに、アゾ顔

6

料、アントラキノン顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、スクエアリウム顔料等が挙げられる。

【0030】本発明の電子写真感光体の構成としては、図1のように、導電性支持体1上に感光層4が積層され、感光層4は電荷発生物質2を含む電荷発生層5と電荷輸送物質3を含む電荷輸送層6の2層からなる機能分離型感光体、または、図3のように電荷輸送物質3を含む電荷輸送層6に電荷発生物質5を分散した単層型の感光層4'のいずれの構成でも良いが、図2及び図4のように導電性支持体1と感光層4の間に通常使用されているような公知の中間層7を設けるのが製造上好適である。結晶型オキソチタニルフタロシアニンを主成分とする電荷発生層形成用分散液は、浸漬塗布法により感光層を作製する際、分散溶剤の蒸発潜熱のため、用いる支持体の熱容量の影響を受け易いが、中間層を用いることでその影響が緩和される。

【0031】本発明に用いられる導電性支持体としては、基体自体が導電性を持つもの、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、ニッケル、チタン等を用いることができ、その他にアルミニウム、金、銀、銅、亜鉛、ニッケル、チタン、酸化インジウム、酸化錫等を蒸着したプラスチックや紙、導電性粒子を含有したプラスチックや紙、導電性ポリマーを含有するプラスチック等を用いることができ、それらの形状としては、ドラム状、シート状、シームレスベルト状のものなどが使用できる。

【0032】機能分離型感光体の場合、電荷発生層中の電荷発生材料には本発明のオキソチタニルフタロシアニンが用いられ、また、上述のほかの電荷発生材料が含まれていても良い。

【0033】電荷発生層の形成方法としては、真空蒸着法やスパッタリング、CVDなどの気相堆積法、電荷発生材料となるオキソチタニルフタロシアニンに必要に応じてバインダー樹脂と溶剤を加え、ボールミル、サンドグライNDER、ペイントシェイカー、超音波分散機等によって粉砕、分散して得られる塗液を用い、シートの場合にはベーカーアプリーケーター、バーコーター、キャストティング、スピンコート等、ドラムの場合にはスプレー法、垂直型リング法、浸漬塗工法により作製される。

【0034】バインダー樹脂としては、塗液の安定性、結晶型の安定性から、ブチラール化されたポリマー、あるいは、水酸基を持つポリマーが好適であるが、ポリエステル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルポリエステル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、セルロースエステル、セルロースエーテル等またはその共重合体を単独若しくは2種類以上の混合物として用いても良い。

7

【0035】溶剤としては、塗液の安定性、結晶型の安定性からアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類が好適であるが、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等との混合にて用いることもできる。

【0036】形成する電荷発生層の膜厚としては0.05～5 $\mu$ mで、好ましくは0.08～1 $\mu$ mである。

【0037】電荷輸送層中の電荷輸送材料としてはポリビニルカルバゾール、ポリシラン等の高分子化合物、ヒドラゾン化合物、ピラズリン化合物、オキサジアゾール化合物、スチルベン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物等の低分子化合物が用いられる。

【0038】電荷輸送層の形成方法としては電荷輸送材料を溶剤に溶解、バインダー樹脂を加え、シートの場合にはベーカーアプリーケーター、バーコーター、キャストイング、スピンコート等、ドラムの場合にはスプレー法、垂直型リング法、浸漬塗工法により作製される。

【0039】バインダー樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のビニル重合体、及びその共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリスルホン、フェノキシ、エポキシ、シリコン樹脂などが挙げられ、これらは単独あるいは2種類以上混合して使用してもよく、またそれらの樹脂を構成するのに必要なモノマーの共重合体等や部分的に架橋した熱硬化性樹脂も使用できる。

【0040】溶剤としてはジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等を用いることができる。

【0041】形成する電荷輸送層の膜厚としては5～60 $\mu$ mで、好ましくは10～40 $\mu$ mである。

【0042】電荷発生層または電荷輸送層に必要な応じて添加剤としてレベリング剤や酸化防止剤、増感剤等の各種添加剤を含んでもよい。酸化防止剤としては、ビタミンE、ハイドロキノン、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール、パラフェニレンジアミン、アリールアルカンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機リン化合物などが用いられる。

【0043】導電性支持体と感光層の間に設ける中間層としてはアルミニウム陽極酸化膜、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化チタン等の無機層のほかポリ

(5)

8

ビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、セルロース類、ゼラチン、でんぷん、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、カゼイン、N-メトキシメチル化ナイロン等が用いられる。さらに、これらに酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム等の粒子を分散させてもよいが、特に、ルチル型酸化チタンとポリアミド樹脂を主成分とした中間層が好適である。

【0044】また、最表面層として従来公知の例えば熱可塑性あるいは熱硬化性ポリマーを主体とするオーバーコート層を設けてもよい。通常は電荷発生層の上に電荷輸送層を形成するが、その逆も可能である。各層の形成方法としては、層に含有させる物質を溶剤に溶解または分散させて得られた塗布液を順次塗布するなどの公知の方法が適用できる。

【0045】電荷輸送層に電荷発生材料を分散した単層型の場合には、上記のような配合比の電荷輸送層中に、本発明のオキシチタニルフタロシアン化合物が分散される。その場合の粒径は十分小さいことが必要であり、このましくは1 $\mu$ m以下で使用される。感光層内に分散される電荷発生物質の量は過少では感度不足、過多では帯電性低下、感度低下を誘発する等の弊害があり、0.5～50重量%、好ましくは1～20重量%で使用される。感光層の膜厚は5～50 $\mu$ m、好ましくは10～40 $\mu$ mで使用される。また、この場合にも成膜性、可とう性、機械的強度等を改善するための公知の可塑剤、残留電位を抑制するための添加剤、分散安定向上のための分散補助剤、塗布性を改善するためのレベリング剤、界面活性剤、例えばシリコンオイル、フッ素系オイル、その他の添加剤が加えられても良い。

【0046】また、以下で本発明のオキシチタニルフタロシアンと既知の結晶型のオキシチタニルフタロシアンとを比較する。既知の結晶型の中で、比較的光感度特性の良い結晶型にY型とM- $\alpha$ 型（他にI型、M型があるがこれらは、電子写真学会誌 第32巻、第3号、p232に記載のとおりM- $\alpha$ 型を処理して得られた結晶であり、M型と結晶系や特性が類似しているため、M- $\alpha$ 型に含める）がある。しかし、本発明の新規結晶型はこのどちらとも一致せず、良好な特性を示す新たな結晶型である。つまり、M- $\alpha$ 型の主ピーク位置はブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で7.2°、14.2°、24.0°、27.1°であるのに対して、本発明の主ピークは7.3°、9.4°、9.6°、11.6°、13.3°、17.9°、24.1°、27.2°であり、別の結晶型である。また、Y型の主ピークは9.6°、11.7°、15.0°、24.1°、27.1°と本発明のピーク位置とは似ているが、スペクトルの相対強度の関係は異なっている。つまり、Y型の最大ピーク強度の位置はブラッグ角で27.3°であるのに対して、本発明の最大ピーク位置は9.4°と9.6°の重

(6)

9

なったピーク束である。(尚、M- $\alpha$ 型の最大ピーク位置は $27.3^\circ$ である。)また、さらにY型では、特開平7-271073号公報の図1に示されているように、ブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で $18^\circ$ と $24^\circ$ 付近に2つの明瞭なピークを有するが、本発明ではブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ には1つのピークしか見られない点でも大きく異なっている。

【0047】また、特開平8-209023号公報にブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で $9.6^\circ$ に最大ピークを有するオキシチタニルフタロシアニンが記載されている。このオキシチタニルフタロシアニンは、電子写真学会誌 第32巻、第3号、p282に報告のない新規な結晶型である。本発明者らは、この新規な結晶型のオキシチタニルフタロシアニンの製造を試みたが、合成することができず、光感度特性などの比較ができなかったが、特開平8-209023号公報に記載のオキシチタニルフタロシアニンのブラッグ角の主要ピーク位置は、 $7.22^\circ$ 、 $9.60^\circ$ 、 $11.60^\circ$ 、 $13.40^\circ$ 、 $14.88^\circ$ 、 $18.34^\circ$ 、 $23.62^\circ$ 、 $24.14^\circ$ 、 $27.32^\circ$ であるのに対し、本発明の結晶型では $18.34^\circ \pm 0.2$ 及び $23.62^\circ \pm 0.2^\circ$ にはピークは存在しない。そのため、結晶型とも本発明での新規結晶型とは異なる。

【0048】上記オキシチタニルフタロシアニンは長波長域でも大きな感度を示すため、長波長域の光、特に半導体レーザ及びLEDに最適な感光波長を有する感光体を得ることができる。また、このオキシチタニルフタロシアニンは結晶型が安定であり、溶剤、熱に対する結晶安定性に優れ、感光体としての光感度特性、繰り返し使用特性に優れるという特徴を有する。これらのことは、上記した本発明のオキシチタニルフタロシアニンの製造、性質のみならず、電子写真感光体を製造するときや、その使用上でも大きな長所となるところである。

【0049】(実施例)以下に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0050】(製造例1)  $\alpha$ -フタロジニトリル40gと4塩化チタン18g、 $\alpha$ -クロロナフタレン500mlを窒素雰囲気下 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で3時間加熱攪拌し反応させ、 $100 \sim 130^\circ\text{C}$ まで放冷後、熱時濾過し、 $100^\circ\text{C}$ に加熱した $\alpha$ -クロロナフタレン200mlで洗浄してジクロロチタニウムフタロシアニン粗生成物を得る。この粗生成物を室温にて $\alpha$ -クロロナフタレン200ml、ついでメタノール200mlで洗浄後、さらにメタノール500ml中で1時間熱懸洗を行う。濾過後得られた粗生成物を水500ml中で、pHが6~7になるまで、熱懸洗を繰り返した後、乾燥してオキシチタニルフタロシアニン結晶を得た。

【0051】この結晶は、図8に示すようなX線回折スペクトルを示す。CuK $\alpha$ 特性X線(波長:  $1.541$

10

$8\text{\AA}$ )に対するX線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で、 $27.3^\circ$ に最大ピークを有し、かつ、 $7.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $27.3^\circ$ にピークを有する特開平2-8256号公報や特開平7-271073号公報に記載のY型と呼ばれる結晶型オキシチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0052】なお、X線回折スペクトルの測定条件は、  
X線源 CuK $\alpha = 1.54050\text{\AA}$   
電圧  $30 \sim 40\text{ kV}$   
電流  $50\text{ mA}$   
スタート角度  $5.0^\circ$   
ストップ角度  $30.0^\circ$   
ステップ角度  $0.01 \sim 0.02^\circ$   
測定時間  $2.0 \sim 0.5^\circ / \text{min.}$   
測定方法  $\theta / 2\theta$  スキャン方法

の測定条件となっている。以下、X線スペクトルの測定条件は同様とする。

【0053】この結晶をメチルエチルケトンに混合し、ペイントコンディショナー装置(レッドレベル社製)により直径2mmのガラスビーズと共にミリング処理し、メタノールで洗浄した後、乾燥して本発明の結晶を得た。

【0054】この結晶は、図5に示すようなX線回折スペクトルを示す。CuK $\alpha$ 特性X線(波長:  $1.5418\text{\AA}$ )に対するX線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で、 $9.4^\circ$ と $9.6^\circ$ との重なったピーク束に最大ピークを有し、かつ、 $7.3^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有する本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0055】(製造例2) 製造例1の中間で得られたY型のオキシチタニルフタロシアニン中間結晶と、ポリブチラール(積水化学工業製 エスレックBL-1)と塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂とをメチルエチルケトンに混合し、ペイントコンディショナー装置により直径2mmのガラスビーズと共にミリング処理し、乾燥して本発明の結晶を得た。

【0056】この結晶は、図6に示すようなX線回折スペクトルを示す。X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )で、 $9.4^\circ$ と $9.6^\circ$ との重なったピーク束に最大ピークを有し、かつ、 $7.3^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有し、更に $14.1^\circ$ から $14.9^\circ$ において、ピーク強度が同程度のピークを複数本有することで台形状を示すピーク分離が困難なピークの集合体を示している本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアニンであることが分かる。

【0057】(製造例3) 製造例1の中間で得られたY型のオキシチタニルフタロシアニン中間結晶と、ポリブ

(7)

11

チラール（積水化学工業製 エスレックBL-1）と塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂（積水化学工業製 エスレックM-1）とをメチルエチルケトンに混合し、ペイントコンディショナー装置により直径2mmのガラスビーズと共にミリング処理し、乾燥して本発明の結晶を得た。

【0058】この結晶は、図7に示すようなX線回折スペクトルを示す。X線回折スペクトルにおいて、そのブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）で、 $9.4^\circ$ と $9.6^\circ$ との重なったピーク束に最大ピークを有し、かつ、 $7.3^\circ$ 、 $9.4^\circ$ 、 $9.6^\circ$ 、 $11.6^\circ$ 、 $13.3^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.2^\circ$ にピークを有し、更に $14.1^\circ$ から $14.9^\circ$ において、ピーク強度が同程度のピークを複数本有することで台形状を示すピーク分離が困難なピークの集合体を示し、さらに $9.0^\circ$ の位置に $9.4^\circ$ と $9.6^\circ$ の重なったピーク束の半分の強度のピークが、ショルダーピークとして存在している本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアンニンであることが分かる。

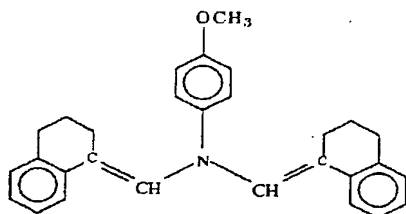
【0059】（実施例1）アルミ蒸着のポリエステルフィルムを導電性支持体として、この支持体上に酸化チタンと共重合ナイロン（東レ社製 CM8000）をメチルアルコールとジクロロエタンの混合溶剤に溶解して中間層形成用塗液を調製し、塗布、乾燥させることによって膜厚 $1\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0060】製造例1において得られた本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアンニン1重量部とポリブチラール樹脂（積水化学工業製 エスレックBL-1）1重量部とをメチルエチルケトン70重量部に混合し、同様のペイントコンディショナー装置（レッドレベル社製）にて直径2mmのガラスビーズとともに分散処理し、得られた電荷発生層形成用溶液を上記中間層上に塗布、乾燥して、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0061】次に下記構造式〔2〕

【0062】

【化2】



【0063】で示されるエナミン化合物をポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製 PCZ-200）と1:1の重量比で混合し、テトラヒドロフランを溶剤とし15wt%の溶液を作り、上記電荷発生層上に同様に浸漬塗布、乾燥し膜厚 $20\mu\text{m}$ の電荷移動層を作成した。以上の様にして電荷発生層、電荷輸送層から構成される、機能分離型感光体試料1を得た。

【0064】（実施例2）アルミ蒸着のポリエステルフ

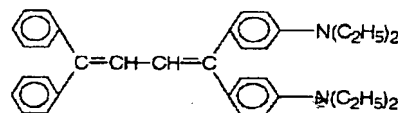
12

ィルムを導電性支持体として、この支持体上に直接実施例1で作製した電荷発生層形成用塗布液を塗布、乾燥させることによって膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0065】次に下記構造式〔3〕で

【0066】

【化3】

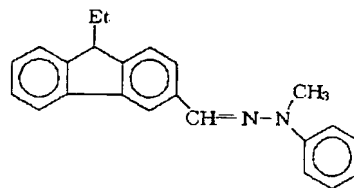


【0067】で示されるブタジエン系化合物を電荷輸送物質として用いた電荷発生層上を、実施例1と同様に浸漬塗布、乾燥することによって機能分離型感光体試料2を得た。

【0068】（実施例3）電荷発生層の樹脂として塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂（積水化学工業製エスレックM-1）を用い、電荷輸送層の材料として下記構造式〔4〕

【0069】

【化4】



【0070】で示されるヒドラゾンを用いた他は、実施例1と同様にして機能分離型感光体試料3を得た。

【0071】（実施例4）アルミ蒸着のポリエステルフィルムを導電性支持体として、この支持体上に酸化チタンと共重合ナイロン（東レ社製 CM8000）をメチルアルコールとジクロロエタンの混合溶剤に溶解して中間層形成用塗液を調製し、塗布、乾燥させることによって膜厚 $1\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0072】製造例2において得られた本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアンニンを含む電荷発生層形成用溶液を上記中間層上に塗布、乾燥して、膜厚 $0.4\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0073】次に、上記構造式〔2〕で示されるエナミン化合物をポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製 PCZ-200）と1:1の重量比で混合し、ジクロロメタンを溶剤とし15wt%の溶液を作り上記電荷発生層上に同様に浸漬塗布、乾燥し膜厚 $25\mu\text{m}$ の電荷移動層を作成した。以上の様にして電荷発生層、電荷輸送層から構成される、機能分離型感光体試料4を得た。

【0074】（実施例5）電荷輸送層の材料として、上記構造式〔3〕で示されるブタジエン系化合物を用い、実施例4と同様な機能分離型感光体試料5を得た。

【0075】（実施例6）アルミ蒸着のポリエステルフ



(8)

13

イルムを導電性支持体として、この支持体上に酸化チタンと共重合ナイロン（東レ社製 CM8000）をメチルアルコールとジクロロエタンの混合溶剤に溶解して中間層形成用塗液を調製し、塗布、乾燥させることによって膜厚1  $\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0076】製造例3において得られた本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアニンを含む電荷発生層形成用溶液を上記中間層上に塗布、乾燥して、膜厚0.4  $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

【0077】次に、上記構造式〔2〕で示されるエナミン化合物をポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製 PCZ-200）と1:1の重量比で混合し、ジクロロメタンを溶剤とし15wt%の溶液を作り、上記電荷発生層上に同様に浸漬塗布、乾燥し膜厚25  $\mu\text{m}$ の電荷移動層を作成した。以上の様にして電荷発生層、電荷輸送層から構成される機能分離型感光体試料6を得た。

【0078】（実施例7）電荷輸送層の材料として、上記構造式〔4〕で示されるヒドラゾン系化合物を用い、実施例6と同様な機能分離型感光体試料7を作製した。

【0079】（実施例8）アルミ蒸着のポリエステルフィルムを導電性支持体として、この支持体上に酸化チタンと共重合ナイロン（東レ社製 CM8000）をメチルアルコールとジクロロエタンの混合溶剤に溶解して中間層形成用塗液を調製し、塗布、乾燥させることによつ \*

14

\*て膜厚1  $\mu\text{m}$ の中間層を形成した。

【0080】製造例1において得られた本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアニン1重量部と上記構造式

〔2〕で示されるエナミン化合物10重量部をポリカーボネート樹脂（三菱瓦斯化学社製 PCZ-200）10重量部とを混合し、15wt%の溶液を作製し、ペイントコンディショナー装置にて直径2mmのガラスビーズとともに分散処理した。この分散処理した溶液を上記中間層上に塗布、乾燥して、膜厚25  $\mu\text{m}$ の感光体層を形成した。以上の様にして電荷発生層に電荷輸送材料を分散した単層型感光体試料8を得た。

【0081】（比較例1）比較製造例1において得られた図8に示すX線回折パターンを持つオキシチタニルフタロシアニンの結晶を用いた他は、実施例1と同様にして機能分離型感光体試料9を得た。

【0082】（比較例2）比較製造例2において得られた図8に示すX線回折パターンを持つオキシチタニルフタロシアニンの結晶を用いた他は、実施例2と同様にして機能分離型感光体試料10を得た。

【0083】以上の実施例、比較例で作製した感光体試料を整理すると表1に示すようになる。

【0084】

【表1】

		電荷発生物質	電荷輸送物質
試料1	実施例1	製造例1	例示化合物2
試料2	実施例2	製造例1	例示化合物3
試料3	実施例3	製造例1	例示化合物4
試料4	実施例4	製造例2	例示化合物2
試料5	実施例5	製造例2	例示化合物3
試料6	実施例6	製造例3	例示化合物2
試料7	実施例7	製造例3	例示化合物4
試料8	実施例8	製造例1	例示化合物2
試料9	比較例1	製造例1中間物	例示化合物2
試料10	比較例2	製造例1中間物	例示化合物3

【0085】（評価）このようにして作成した電子写真感光体は静電記録紙試験装置（川口電機製；EPA-8200）により電子写真特性を評価した。測定条件は、加電圧：-6kV、スタティック：No. 3であり、干渉フィルターで分光した780nmの単色光（照射光：2  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）による、-500Vから-250Vに減衰させるに要する露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) 及び初期電位 $V_0$  (-V) を測定した。また単層型電子写真感光体も同じく静電記録紙試験装置を使用し、測定条件、加電圧：+6kV、スタティック：No. 3であり干渉フィルターで分光した780nmの単色光（照射光：10  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）による+500Vから+250Vに減

衰させるに要する露光量 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) 及び初期電位 $V_0$  (+V) を測定した。

【0086】また、市販のデジタル複写機（シャープ社製 AR5130）を改造してそれぞれの感光体試料をセットし、連続空コピー（Non Copy Aging）を3万回行って、その前後において、帯電電位、ならびに前記静電記録紙試験装置を用い $E_{1/2}$ の測定を行った。さらに、高温高湿環境下（35℃、85%）での連続空コピーを3万回行い、その前後において残留電位の測定を行った。結果を表2に示す。

【0087】

【表2】

(9)

15

16

	帯電電位 (V)		半減露光量 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )		残留電位 (V)	
	初期	3万回目	初期	繰り返し後	初期	3万回目
実施例 1	-502	-494	0.05	0.07	-15	-29
実施例 2	-511	-492	0.10	0.13	-21	-38
実施例 3	-500	-485	0.07	0.10	-18	-32
実施例 4	-503	-494	0.05	0.08	-14	-24
実施例 5	-510	-495	0.07	0.10	-18	-28
実施例 6	-501	-493	0.04	0.06	-11	-15
実施例 7	-498	-490	0.07	0.09	-13	-20
実施例 8	+510	+502	0.40	0.55	+25	+45
比較例 1	-498	-450	0.18	0.42	-18	-53
比較例 2	-478	-420	0.22	0.44	-21	-63

【0088】表2に示すように、実施例1から8までは、どの試料も帯電電位の耐久試験（3万回）後の電位劣化は、従来の試料である比較例1、2と比べて、十分小さく、かつ、初期感度（半減露光量）においても比較例に比べて十分高い上に、耐久試験（3万回）後の残留電位上昇は、従来の試料である比較例1、2と比べて十分小さいという特徴を確認した。さらに、高温多湿下での耐久試験（3万回）後の残留電位上昇は、従来の試料である比較例1、2に比べて十分小さいという特徴も分\*

\*かる。

【0089】次に、溶剤安定性を確認した評価について説明する。実施例1、3、4、6及び比較例1に記載の5種類のオキシチタニルフタロシアニンを分散処理することによって得られた溶液を室温並びに冷蔵（5℃）で保存し、結晶型の変化を観察した。結果を以下の表3に示す。

【0090】

【表3】

	初期	1ヶ月後		2ヶ月後		3ヶ月後	
		室温	冷蔵	室温	冷蔵	室温	冷蔵
実施例 1	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5
実施例 3	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5	図 5
実施例 4	図 6	図 6	図 6	図 6	図 6	図 6	図 6
実施例 6	図 7	図 7	図 7	図 7	図 7	図 7	図 7
比較例 1	図 8	図 9	図 8	図 10	図 9	図 10	図 10

【0091】表3に示すように、実施例1、3、4、6のオキシチタニルフタロシアニンを分散処理することによって得られた溶液では、室温保存、冷蔵保存ともに、結晶型の変化は全く見られなかった。しかしながら、従来の試料である比較例1では、室温保存の場合には1ヶ月後には、ブラッグ角 $26.3^\circ$ に最大ピークを示すA型結晶に転位しており、2ヶ月後には完全にA型になっていることが分かる。また、冷蔵保存の場合、1ヶ月後には変化は見られないが、2ヶ月後にはA型への結晶型の変化が見られることが分かった。

【0092】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、長波長域での感度が著しく高く、且つ高耐久性の結晶型オキシチタニルフタロシアニン及び電子写真感光体を作製することができる。また、本発明の結晶型オキシチタニルフタロシアニンをを用いた感光体は、従来の感光体に比べ、結晶型が安定であり、溶剤、熱に対する結晶安定性、すなわち溶液保存特性に優れ、光感度特性並びにその繰り返し使用特性に優れた特性を有している。

【0093】従って本発明は、昨今、開発の進展著しい半導体レーザーあるいはLEDアレイを光源とした光プリンターやデジタル複写機等の高性能化に最適の感光体が提供できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】電荷発生層と電荷輸送層との2層からなる機能

分離型感光体を示す図である。

【図2】中間層及び電荷発生層と電荷輸送層との3層からなる機能分離型感光体を示す図である。

【図3】電荷輸送層に電荷発生物質を分散した単層型感光体を示す図である。

【図4】中間層及び電荷輸送層に電荷発生物質を分散した単層型感光体を示す図である。

【図5】本発明の製造例1で得られたオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

【図6】本発明の製造例2で得られたオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

【図7】本発明の製造例3で得られたオキシフタロシアニンのX線回折スペクトル図である。

【図8】本発明の製造例1の製造途中で得られたオキシフタロシアニン中間結晶のX線回折スペクトル図である。

【図9】本発明の製造例1の製造途中で得られたオキシフタロシアニン中間結晶の分散処理によって得られた溶液の室温保存1ヶ月後のX線回折スペクトル図である。

【図10】本発明の製造例1の製造途中で得られたオキシフタロシアニン中間結晶の分散処理によって得られた溶液の室温保存2ヶ月後のX線回折スペクトル図である。

【符号の説明】

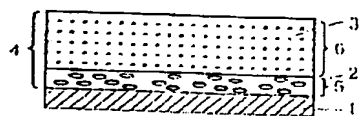
1 導電性支持体

(10)

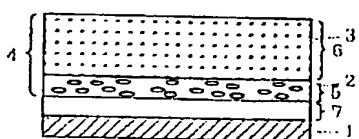
- 2 電荷発生物質  
3 電荷輸送物質  
4、4' 感光層

- 5 電荷発生層  
6 電荷輸送層  
7 中間層

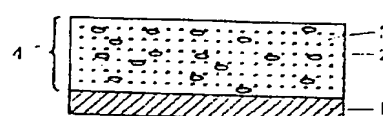
【図1】



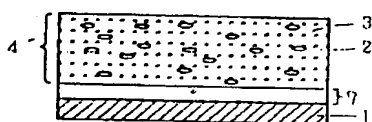
【図2】



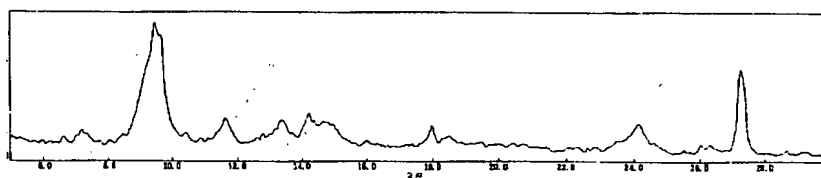
【図3】



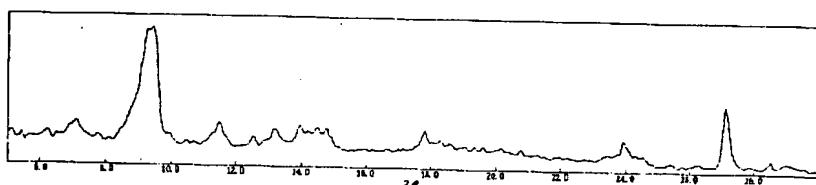
【図4】



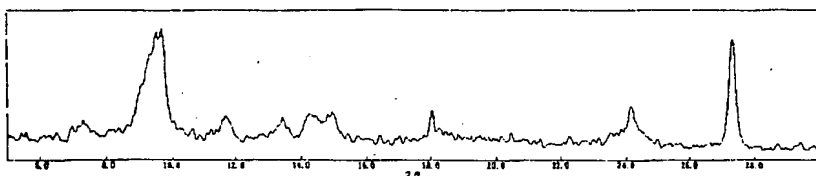
【図5】



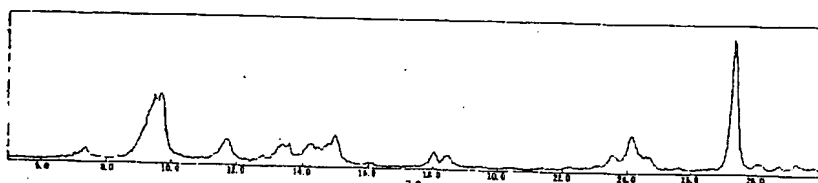
【図6】



【図7】

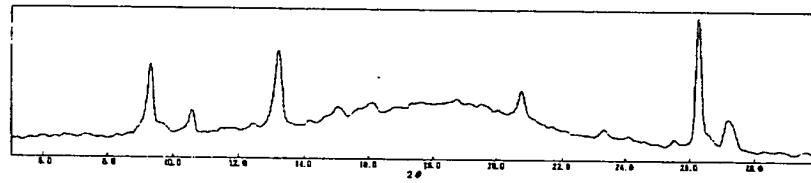


【図8】

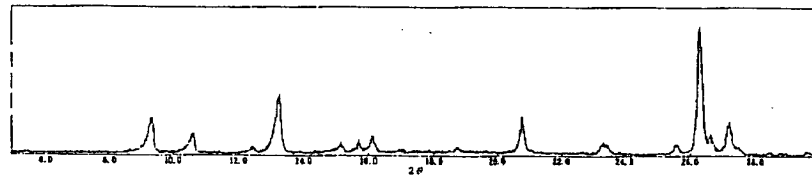


(11)

【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 寺本 高広  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA21 AA28 BA39 FB07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**